

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-297536

(43)Date of publication of application : 21.10.1992

(51)Int.Cl.

C22C 9/06

C22C 1/10

C22C 32/00

(21)Application number : 03-130737

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 20.03.1991

(72)Inventor : MORI KAZUHIKO  
KAWASAKI MINORU  
YOSHIDA MAKOTO  
MURASE HIROYUKI  
SATTO TAKU  
TANAKA KOJI  
SHIMURA YOSHIO

## (54) WEAR RESISTANT COPPER-BASE ALLOY EXCELLENT IN SELF-LUBRICITY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a copper-base alloy improved in adhesion resistance at high temp. with respect to a dispersion strengthened type wear resistant copper-base alloy suitable for use in surfacing.

CONSTITUTION: The copper-base alloy is a wear resistant copper-base alloy which has a composition consisting of, by weight, 10.0-30.0% Ni, 0.5-5.0% Si, 2.0-15.0% Co, 2.0-15.0% of one or  $\geq 2$  elements among Mo, W, Nb, and V, and the balance Cu with inevitable impurities and also has a structure where hard phases containing silicides composed essentially of one or more kinds among Mo, W, Nb, and V by  $\geq 5\%$  by volume are uniformly dispersed by 10-60% by volume in a copper-enriched matrix, and further, this copper-base alloy has excellent self-lubricity. Moreover, either or both of 2.0-15.0wt.% Fe and 1.0-10.0wt.% Cr can be added and incorporated to the above composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 7 - 1 7 9 7 8

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)3月1日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 2 2 C 9/06

1/10

32/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

請求項の数 2

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-130737

(22) 出願日 平成3年(1991)3月20日

(65) 公開番号 特開平4-297536

(43) 公開日 平成4年(1992)10月21日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 森 和彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 河崎 稔

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

審査官 石井 淑久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己潤滑性に優れる耐摩耗性銅基合金

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組成：

ニッケル： 10.0～30.0wt%

珪素： 0.5～5.0wt%

コバルト： 2.0～15.0wt%

モリブデン、タングステン、ニオブおよびバナジウムの一種または二種以上： 2.0～15.0wt%

銅および不可避免的不純物：残部

よりなり、モリブデン、タングステン、ニオブおよびバナジウムの一種または二種以上を主体とするシリサイド（珪化物）を体積率で5%以上含む硬質相が、銅リッチマトリックス中に体積率10～60%で均一に分散組織を有する、自己潤滑性に優れる耐摩耗性銅基合金。

【請求項2】 下記組成：

ニッケル： 10.0～30.0wt%

2

珪素： 0.5～5.0wt%

コバルト： 2.0～15.0wt%

モリブデン、タングステン、ニオブおよびバナジウムの一種または二種以上： 2.0～15.0wt%

鉄： 2.0～15.0wt%およびクロム1.0～10.0wt%の少なくとも一種

銅および不可避免的不純物：残部

よりなり、モリブデン、タングステン、ニオブおよびバナジウムの一種または二種以上を主体とするシリサイド（珪化物）を体積率で5%以上含む硬質相が、銅リッチマトリックス中に体積率10～60%で均一に分散組織を有する、自己潤滑性に優れる耐摩耗性銅基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅（Cu）基合金、よ

り詳しくは、肉盛に適しかつ自己潤滑性に優れている分散強化型の耐摩耗性銅基合金に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】銅基合金の耐摩耗性材料としては、Cuにベリリウム(Be)を添加したベリリウム銅あるいはコルソン合金として知られるCu-Ni-Si合金などの析出硬化型の合金や、銅基マトリックス中にSiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgO、MnOなどの硬質酸化物を主体とする粒子を分散させた分散強化型の合金などが知られている。

【0003】特に、ベリリウム銅は、銅並みの強さ(100kg/mm<sup>2</sup>以上の引張強度)を有し、銅基合金の中では高い硬さ(Hv300以上の硬度)を有している。しかし、このような析出硬化処理(時効硬化処理)を施したものは、析出(時効)温度よりも高い温度状態(350~450℃)になると、急激に硬さが低下し、耐摩耗部材としては不十分である。また、このような析出硬化処理は大物部材に適用し難く、熱処理による歪みの発生が問題となり、処理に長時間を必要とする。さらに、析出は、固体内の拡散によって生じるため、析出粒子の大きさは数μm程度と微細であり、このため硬さは得られても、摺動(滑り)を伴う摩耗条件では、しばしば大きな摩耗を生じることがある。

【0004】分散強化型の銅基合金の中で、内部酸化法によって得られるものは、固体内での酸素の拡散により酸化物粒子を形成するので、この分散粒子は析出型の場合と同様に微細なものとなってしまう。しかも、固体内拡散のために高温長時間の処理を必要とし、大物部材に適用し難く、歪み発生の問題もある。また、焼結法によって得られるものは、原料粉体の粒径を変えることで容易に分散粒子の大きさをコントロールすることはできるが、均一な分散をミクロンオーダーでコントロールすることは困難である。しかも、肉盛のように局部的に銅合金層を形成しようとする、基体である被処理部材全体を焼結温度まで加熱しなければならず、それによって被処理部材に変形・歪みが発生してしまうので、肉盛用には不向きである。

【0005】そこで、本出願人は、肉盛用耐摩耗性銅基合金として、Cu-Ni-Fe-(B)-Si系の銅基合金に珪化物や硼化物の硬質粒子を晶出により分散させた銅基分散強化合金を、特許出願した。特開昭63-157826号公報では、Fe-Ni系の珪化物および硼化物の硬質粒子を分散させて、また、特開平1-111831号公報では、Fe-Ni-Cr系の珪化物および硼化物の硬質粒子を分散させて、従来材よりも耐摩耗性を向上させることができた。

【0006】ところで、内燃機関(例えば、自動車エンジン)の排気バルブは、その温度がフェース部では700℃以上であり、しかも排気ガス温度が1000℃以上になる場合もある。このために、バルブシートは、

700℃以上のバルブと接触しかつ1000℃以上のガスに曝されることになる。したがって、バルブシートの表面温度が高温になり、バルブに銅基合金が凝着しやすい状態になる。そして、一旦凝着が発生すると、そこでは銅(Cu)基合金同士の接触になるため、凝着が激しく進行して大きな摩耗を生じることになる。上述した提案に係る銅基合金は、硬質粒子の晶出による強化作用を利用しているが、マトリックスの銅リッチ相の凝着を抑えることができないことが分かった。また、第2相の析出で強化した従来の銅基分散強化合金においても、銅リッチ相の凝着が抑えられないことが分かった。

【0007】そこで、本出願人は、マトリックスの銅リッチ相の凝着を抑制するために、銅よりも酸化しやすい亜鉛(Zn)、錫(Sn)を銅基初晶中に固溶させる方法(特願平1-196784号、平成1年7月31日出願)や鉛(Pb)を銅基α相デンドライト(樹枝状晶)間に分散させる方法(特願平1-221613号、平成1年8月30日出願)を提案した。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの提案の銅基合金では耐凝着性は改善されたが、次のような問題が生じた。即ち、亜鉛、錫、鉛はいずれもが融点が銅よりもかなり低い(Zn=420℃、Sn=231.9℃、Pb=327.4℃)ために、図1に示すようなレーザを利用した肉盛方法では、処理中にこれらの合金元素が蒸発してしまい、所望の濃度(組成)を維持するのが難しいことが分かった。また、亜鉛はその蒸気圧が高いために、プラズマが発生しやすく、ビード(溶着層)が安定して形成できないことが分かった。さらに、鉛はその蒸気に毒性があり、排気装置など十分な安全対策が必要となる。

【0009】本発明の目的は、上述の問題点を考慮して、所定の組成の肉盛が安定に形成でき、有毒蒸気の発生が無く、しかも高温における凝着抑制効果が先に提案した銅基合金よりも優れた銅基合金を提案することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的が、ニッケル(Ni)10.0~30.0wt%、珪素(Si)0.5~5.0wt%、コバルト(Co)2.0~15.0wt%、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ニオブ(Nb)およびバナジウム(V)の一種または二種以上2.0~15.0wt%、残部が銅(Cu)および不可避的不純物からなる組成で、モリブデン、タングステン、ニオブおよびバナジウムの一種または二種以上を主体とするシリサイド(珪化物)を体積率で5%以上含む硬質相が、銅リッチマトリックス中に体積率10~60%で均一に分散組織を有する、自己潤滑性に優れた耐摩耗性銅基合金によって達成される。

【0011】上述の組成に、鉄(Fe)2.0~15.

0wt%およびクロム(Cr)1.0~10.0wt%の1つあるいは両方を添加含有してもよい。この場合には、靱性および耐熱性をさらに向上させ、相手攻撃性を小さくする効果が得られる。

【0012】本発明に係る分散強化銅基合金は、先に提案した合金と同様に、金属基体上にレーザ、TIGアーク、プラズマアーク、電子ビームなどの高密度加熱エネルギーを用いて溶着(肉盛)することによって容易に形成されるものである。その際の銅基合金は、粉末あるいは溶接棒の形態で用意される。

#### 【0013】

【作用】本発明における組成成分の限定理由は次の通りである。NiはCuに固溶してCu基マトリックスを強化し、硬質なNiの珪化物(シリサイド)をデンドライトの間に形成して分散強化により耐摩耗性を高める。また、Co、Fe、Mo等とともに硬質相を形成する。10%未満ではマトリックスの強化が不十分で耐熱性の向上が図れず、一方、30%を越えると、肉盛層(ビード)に割れが発生し易く、金属基体(特に、Al板)への溶着性が低下する。

【0014】Siは珪化物形成元素であって、珪化物(Niシリサイド、Mo(W, Nb, V)シリサイド)を形成し、さらにCu基マトリックスの強化に寄与する。特に、Mo(W, Nb, V)シリサイドは、本発明の高温潤滑性を維持する働きがある。0.5%未満では、珪化物硬質粒子の形成に不十分であり、Al板への溶着性が悪く、一方、5%を越えると、肉盛層(ビード)の靱性が低下し、割れの発生が見られる。

【0015】Moはシリコンとの化合物(シリサイド)を硬質相中に形成し、高温での耐摩耗性と潤滑性を高める役割をする重要な元素である。このMoシリサイドは500~700°C前後の比較的低い温度で、しかも酸素分圧の低い状態でも、分解して酸化物(MoO<sub>3</sub>)を形成し易い。このMoO<sub>3</sub>は、融点が低く、Cu基合金表面全体を覆ってしまい、Cu基の初晶と相手材との直接接触を回避することができる。これにより、高い自己潤滑性が維持される。2%未満では高温での高い潤滑性が得られず、一方、15%を越えると、靱性が損なわれ、割れが発生し易くなる。

【0016】CoはMoとともにシリサイドを形成し、シリサイド安定化の働きをする。また、Moシリサイド硬質のまわりにNiとともに固溶体を形成し、2相分離傾向を高める。2%未満では、その効果が得られず、一方、15%を越えると硬質相の粗大化を招き、金属基体

上に溶着させる際に割れが発生し易くなる。特に、金属基体がAl板の場合には、溶着性が著しく低下する。

【0017】W、NbおよびVは、いずれもMoと同様に、高温で潤滑性の高い酸化物に分解するシリサイドを形成する。Moと同じように、2%未満では高温での高い潤滑性が得られず、一方、15%を越えると、靱性が損なわれ、割れが発生し易くなる。

【0018】FeはCoと同様な働きをして、Cu基のマトリックスにはほとんど固溶しないで、主に、分散硬質相(シリサイドとCo-Ni固溶体)中に存在し、2相分離傾向を高める。さらに、分散相の靱性、耐熱性も高める。2%未満では、その効果が得られず、一方、15%を越えると硬質相の粗大化が著しくなり、相手材への攻撃性が増加してしまう。

【0019】CrはFeおよびCoと同様な働きをして、主に、分散硬質相(シリサイドとCo-Ni固溶体)中に存在し、2相分離傾向を高める。そして、分散相の靱性、耐熱性を高める。1%未満では、その効果が得られず、一方、10%を越えると硬質相の粗大化が著しくなり、相手材への攻撃性が増加してしまう。

【0020】銅マトリックス中に分散する硬質相としては、Mo、W、NbおよびVの一種または二種以上を主体とするシリサイド(珪化物)を含むものである。該シリサイドの割合としては、体積率で5%以上とする。5%未満では、高温での高い潤滑性が得られない。また、上記硬質相の銅リッチマトリックス中での分散割合としては、体積率で10~60%の範囲内とする。10%未満では、耐摩耗性が不足し、60%を越える場合には、靱性が損なわれ、割れが発生しやすくなるとともに、硬質相の粗大化が著しくなり、相手への攻撃性が増加してしまう。

#### 【0021】

【実施例】以下、添付図面を参照して、本発明の実施態様例および比較例によって本発明を詳細に説明する。表1に示した組成の合金粉末の試料A~G(本発明実施例のCu基合金)と、特開昭63-157826号公報(特許請求の範囲第1項)での合金粉末の試料Hと、特開平1-52232号公報での合金粉末の試料Iとを、後述するようにレーザ光を熱源として用いて、Al合金(JIS-AC2C)基板上に溶着させて溶着(肉盛)層を形成した。試料HおよびIは比較例のCu基合金である。

#### 【0022】

【表1】

【表 1】

		Cu	Ni	Si	Co	Mo	W	Nb	V	Fe	Cr	B
本 発 明	A	bal.	20.0	3	11.0	9.0	—	—	—	—	—	—
	B	bal.	16.0	2.8	9.0	7.0	—	—	—	6.0	2.0	—
	C	bal.	25.0	3.3	6.0	4.0	5.0	—	—	6.0	1.5	—
	D	bal.	20.0	2.5	8.0	—	8.0	—	—	4.0	—	—
	E	bal.	22.0	2.5	9.0	—	—	8.0	—	2.0	—	—
	F	bal.	21.0	2.5	9.0	—	—	—	8.0	6.0	—	—
	G	bal.	18.0	3	6.0	4.0	3.0	—	3.0	4.0	1.5	—
比 較 例	H	bal.	20.0	3	—	—	—	—	—	8	—	1.5
	I	bal.	28.5	3.3	—	3.0	—	—	—	6	12	1.5

【0023】ここでの溶着（肉盛）は、特開昭63-157826号公報にて開示されたやり方と同様にして図1に示すような装置を用いて行った。図1において、金属基体（Al合金基板：AC2C）1を矢印Tの方向へ450～2000mm/minの速度で連続的に移動させる。この金属基体1上に、試料A～Iの粉末2を図示しないホッパーから粉末供給管3を介して、移動方向Tに対し直交する方向にある幅Wで連続的に供給する。一方、レーザ光4、は図示しないレーザ光源から折り返しミラー5およびオシレートミラー6で反射されて、金属基体1上の粉末2に直径0.5～5.0mmに集光された状態で $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4 \text{ w/mm}^2$ のパワー密度で照射される。ここでオシレートミラー6は、ガルバノモータなどの振動機構7によって所定角度の範囲で振動して、粉末2に照射されるレーザ光4を移動方向Pに対し直交する方向、すなわち、金属基体1上の粉末2の幅Wの方向に10～500Hzの周波数でオシレート（走査）する。

【0024】このようなレーザ光4の照射によって、粉末2（粒径：40～150 $\mu\text{m}$ ）は瞬時に熔融されて熔融物9となり、かつレーザ光4をオシレートすることによりその熔融物9が攪拌され、引き続いてその熔融物9が金属基体1のT方向への移動によりレーザ光4が照射されない位置に到れば、金属基体1への熱移動により急速凝固され、分散強化Cu基合金からなる溶着層（肉盛層）8が形成される。

【0025】試料A～Iについてレーザ溶着（肉盛）を、例えば、レーザ出力4.5kW、レーザビーム径2.5mm、処理走査速度800mm/min、レーザビームのオシレート幅8mm、パワー密度225W/mm<sup>2</sup>、オシレート周波数200Hzの条件にて行い、Al基板1上に分散強化Cu基合金の肉盛層8が得られる。試料A、BおよびCの肉盛層の表面研磨組織の顕微鏡写真（×200）を図2、3および4に示す。

【0026】これらの組織写真から、いずれの銅基合金もCu基のマドリックス中に比較的大きな硬質相が均一に分散していることが分かる。これらの粒子は、MoとCoのシリサイドと、NiとCoの固溶体中にFe、Crが固溶したものの複合体である。

【0027】（凝着特性試験）高温雰囲気（状態）での肉盛層の凝着特性を評価する方法として、図5に図示したようにして、肉盛層（溶着層）8の相手材12に押し付け、相手材（エンジンバルブ材）への凝着高さを調べる。すなわち、ヒータ13によって加熱した状態で、相手材（SUH35）12に肉盛層8付きのAl基体1を往復運動的に下記条件で押し付ける。

【0028】加熱温度：300～400℃  
押し付け力P：20kg（面圧で5kg/mm<sup>2</sup>）  
往復距離L：5mm  
往復速度：500回/分  
試験時間：30分

終了してから、相手材12に付着したCu基合金の凝着高さを粗さ計で測定した。図6にその結果を示す。

【0029】図6から明らかなように、本発明に係る銅基合金試料A～Gでは、比較例（従来例）よりも高温時の凝着高さが小さい（耐凝着性が良い）。なお、試料D、EおよびFではそれぞれにW、Nb、VをMoの代わりに単独添加したものであり、試料AおよびB（Moの単独添加）に比べて凝着高さが少し大きくなっている。

【0030】また、Mo、W、NbおよびVは、SiよりもBとの親和性が強いので、Bをある程度以上含む合金中ではMo、W、NbおよびVの全てが硼化物になって晶出し、珪化物は生成せず、高温での潤滑性が期待できなくなってしまう。したがって、試料Iの従来例はMoを含有しているにもかかわらず、Bが多いので、耐凝着性が劣る。

【0031】（ビード破断歪み試験）Al基板上に得ら

れた分散強化Cu基合金の肉盛層（幅8mm、最大厚さ2mm）の表面を研削加工して厚さ1～1.5mmにし、その上に歪みゲージを貼りつける。このAl基板にビードに対して垂直、かつ溶着面と平行な方向に圧縮試験機で圧力をかけると、肉盛層表面に引張応力がかかり（曲げ試験と同じようになる）、歪みゲージにより肉盛層の伸びを測定することができる。肉盛層にクラック、剥離が発生したときの伸び（歪み）をビード破断歪みとする。図7にその結果を示す。図7から明らかなように、静的変形における肉盛層の耐割れ性、耐剥離性は、本発明に係るCu基合金のほうが、比較例の試料HおよびIよりも優れている。

#### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る分散強化Cu基合金は、従来よりも高温状態での耐凝着性（即ち、Mo、W、Nb、Vシリサイドの形成とその分解による酸化物形成による自己潤滑）が優れ、静的変形に強い。そして、本発明のCu基合金を任意に金属基体上に肉盛（溶着）できるので、各種の機械部品（エンジンのバルブシートを含め）で耐摩耗性が必要な部位のみ

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】金属基板上へCu基合金をレーザ肉盛（溶着）する方法を示す溶着装置の概略斜視図である。  
 【図2】本発明にかかる試料Aの分散強化Cu基合金肉盛層の金属組織写真（×200）である。  
 【図3】本発明にかかる試料Bの分散強化Cu基合金肉盛層の金属組織写真（×200）である。  
 【図4】本発明にかかる試料Cの分散強化Cu基合金肉盛層の金属組織写真（×200）である。  
 【図5】凝着特性試験を模式的に示す概略図である。  
 【図6】凝着特性評価試験結果を示すグラフである。  
 【図7】ビード（肉盛層）破断歪みの試験結果を示すグラフである。

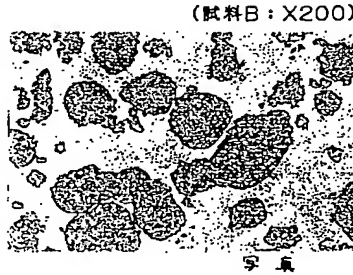
#### 【符号の説明】

1…金属基体  
 2…粉末  
 4…レーザ光  
 8…肉盛層（溶着層）  
 12…相手材  
 13…ヒータ

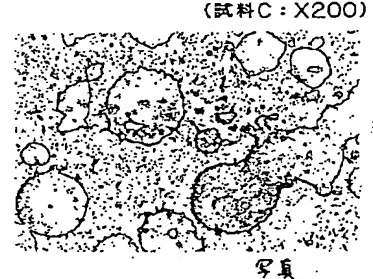
【図2】



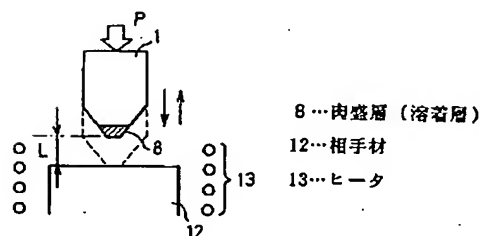
【図3】



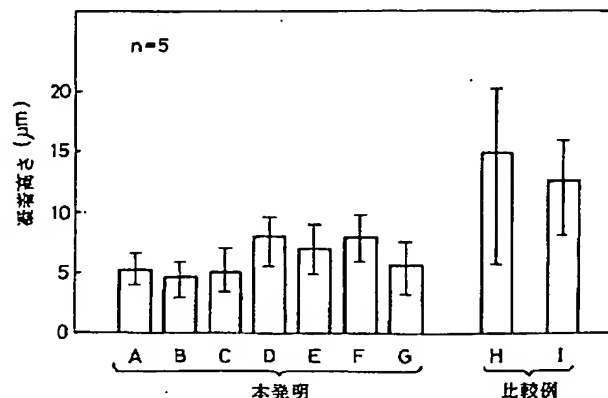
【図4】



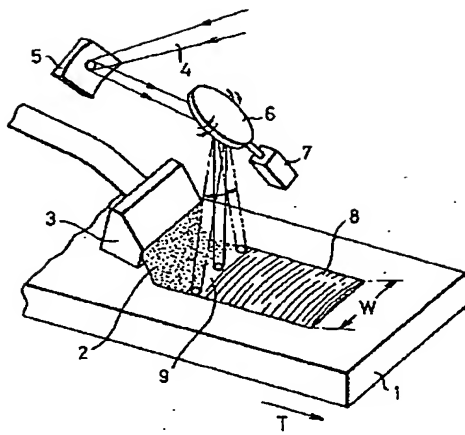
【図5】



【図6】

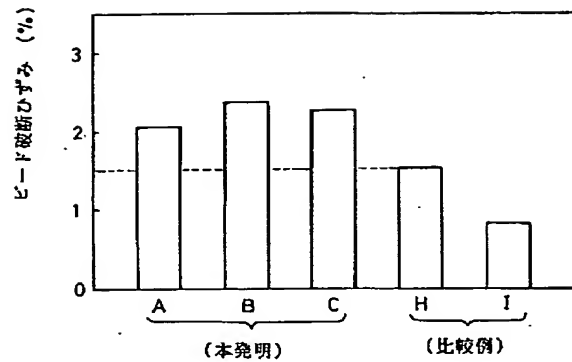


【図 1】



- 1…金属基体  
2…粉 末  
4…レーザ光  
8…肉盛層（溶着層）

【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 信  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 村瀬 博之  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 斎藤 卓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

- (72)発明者 田中 浩司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 志村 好男  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (56)参考文献 特開 昭61-64838 (J P, A)